

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121397

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08J 3/20
C08K 3/34
C08K 5/053
C08L 93/04

(21)Application number : 2000-314015

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.2000

(72)Inventor : IWASA KOICHIRO
UEDA NAOKI
SEN HIROYOSHI

(54) RESIN-PHYLLOSILICATE COMPOSITE MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin-phyllsilicate composite material with improved interfacial properties between a resin and a phyllosilicate and also improved performances.

SOLUTION: The resin-phyllsilicate composite material comprises a crystalline resin and a phyllosilicate, and the average interlayer distance of the phyllosilicate to be detected by the X-ray diffraction measurement is ≥ 6 nm, and the composite material comprises 0.1-10 pts.wt., based on 100 pts. total of the crystalline resin and the phyllosilicate, sorbitol based crystallization nucleating agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121397

(P2002-121397A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E R	C 0 8 J 3/20	C E R B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/053		5/053	
C 0 8 L 93/04		C 0 8 L 93/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-314015(P2000-314015)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 岩佐 航一郎

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 植田 直樹

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 撰 裕喜

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂-層状珪酸塩複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂と層状珪酸塩との界面の性質が改善されており、物性の向上が図られる樹脂-層状珪酸塩複合材料を提供する。

【解決手段】 結晶性樹脂と層状珪酸塩とを含む樹脂-層状珪酸塩複合材料であって、X線回折測定により検出される層状珪酸塩平均層間距離が6 nm以上であり、結晶性樹脂及び層状珪酸塩の合計100重量部に対し、ロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶核剤が0.1～10重量部の割合で含有されている、樹脂-層状珪酸塩複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性樹脂と層状珪酸塩とを含む樹脂-層状珪酸塩複合材料であって、

X線回折測定により検出される層状珪酸塩の平均層間距離が6 nm以上であり、前記結晶性樹脂及び層状珪酸塩の合計100重量部に対し、ロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶系核剤が0.1~10重量部の範囲で含有されていることを特徴とする、樹脂-層状珪酸塩複合材料。

【請求項2】 前記層状珪酸塩が、膨潤性スメクタイト系粘土鉱物または膨潤性雲母のうち少なくとも1種である、請求項1に記載の樹脂-層状珪酸塩複合材料。

【請求項3】 前記結晶性樹脂が、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、エチレン単独重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン単独重合体、及びプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1または2に記載の樹脂-層状珪酸塩複合材料。

【請求項4】 前記結晶核剤が、前記層状珪酸塩に化学結合または水素結合されている、請求項1~3のいずれかに記載の樹脂-層状珪酸塩複合材料。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の樹脂-層状珪酸塩複合材料の製造方法であって、層状珪酸塩と樹脂とを複合化するにさきだち、層状珪酸塩と前記結晶核剤とを予め混合することを特徴とする、樹脂-層状珪酸塩複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶性樹脂と層状珪酸塩とを含む樹脂-層状珪酸塩複合材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】層状珪酸塩は、厚さが約1 nm、平均アスペクト比（長さまたは幅の厚みに対する比）が約20~200の微細な多数の薄片状結晶がイオン結合により凝集されている無機鉱物である。この凝集構造を化学的または物理的な手段により解き、薄片状結晶を有機ポリマー中に均一に分散させることにより、ポリマー材料の機械物性、熱的特性及びガスバリア性などの性質を改善し得ることが従来より知られている。このようなポリマー中に層状珪酸塩の薄片状結晶を分散させてなる複合材料は、ナノコンポジットと称されている。

【0003】上記ナノコンポジットでは、薄片状結晶を有機ポリマー中に均一に分散させるために、薄片状結晶間のイオン相互作用をできるだけ小さくして、分散性を高めることが必要である。

【0004】例えば、特公平8-22946号公報においては、アミノカルボン酸を層状珪酸塩にインターカレ

ートすることで層間の間隔を予め拡げておき、次いでポリアミドのモノマーである ϵ -カプロラクタムを層間に挿入させると同時に重縮合させることによりポリアミド樹脂中に層状珪酸塩の薄片を均一に分散させた構造を形成することができることが記載されている。しかしポリアミド等の親水性ポリマーのみならず、非極性ポリマーであるポリエチレンやポリプロピレンといったポリマーに、元来親水性の高い層状珪酸塩を均一に分散させることは一般に極めて困難である。この問題を解決するために、種々のアプローチが開示されている。

【0005】例えば特開平9-183910号公報には、有機化層状珪酸塩を溶剤で膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を融解状態で混合することにより層状珪酸塩をポリマー中に分散する方法が開示されている。特開平10-182892号公報には、有機化層状珪酸塩と、0.001 mmol/g以上、かつ0.45 mmol/gの水素結合性官能基を含有するポリオレフィンオリゴマー、及びポリオレフィンポリマーを溶融混練することにより、層状珪酸塩がポリマー中で無限膨潤しているポリオレフィン系樹脂複合材料を調製し得ることが開示されている。

【0006】しかしながら、これらの方法は、溶媒の使用が必須であり、ポリマーの溶解工程、有機化層状珪酸塩の膨潤化工程、溶媒除去工程等の煩雑な工程を含むため、工業的に実施することは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述した特開平9-183910号公報や特開平10-182892号公報に記載の方法では、上記のように、溶媒の使用が必須であるため、製造工程が煩雑であるという問題があった。

【0008】加えて、これらの方法により得られた複合材料は、ポリオレフィン系樹脂の融点以上の温度で暫く保持されると、層状珪酸塩の薄片状結晶が湾曲しつつ凝集しがちであった。

【0009】図5は、特開平10-182892号公報に記載の手法により得られた複合材料の透過型電子顕微鏡写真である。また、図6は、この複合材料を200℃で再溶融し、さらに5分間保持した後における透過型電子顕微鏡写真を示す。図6から明らかなように、層状珪酸塩は無機質であるにも関わらず、ポリマーマトリックスであたかも有機質のように、湾曲している様子が見られる。一般に、有機物質-無機物質複合材料では、有機物質と無機物質の界面の面積が増大すればするほど、複合材料の弾性率等の物性が高められる。これは、固い無機物質が、上記界面において、補強材の役割を果たすからである。しかしながら、上記層状珪酸塩のように、元来柔軟性を有する無機物質を用いた場合、分散性を高めて、有機物質-無機物質界面の面積を大きくしたとしても、十分な補強効果が発現されるとは考え難い。

【0010】図7は、上記複合材料における層状珪酸塩

の分散性と弾性率との関係を示す図である。図7から明らかなように、複合材料の弾性率は、層状珪酸塩の分散性と比例関係を有さない。特に、層状珪酸塩の分散性が高い領域では、分散率を高めても、弾性率は殆ど向上していないことがわかる。

【0011】これは、層状珪酸塩の薄片状結晶が分散されることにより、元来柔軟な薄片状結晶の性質が現れ、補強物質として作用し難くなることによると考えられる。層状珪酸塩の薄片状結晶をポリマー中に分散させることによる効果を最大限に得るには、ポリマーと層状珪酸塩との界面において両者を十分に固着させ、層状珪酸塩の湾曲化を生じないような状態を創る必要のあることがわかる。

【0012】本発明は、このような問題点に鑑み、樹脂-層状珪酸塩複合材料において、樹脂と層状珪酸塩との界面の性質を改良することにより、物性の向上が図られている樹脂-層状珪酸塩複合材料及びその製造方法の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料は、結晶性樹脂と層状珪酸塩を含む樹脂-層状珪酸塩複合材料であって、X線回折測定により検出される層状珪酸塩の平均層間距離が6 nm以上であり、前記結晶性樹脂及び層状珪酸塩の合計100重量部に対し、ロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶系核剤が0.1～10重量部の範囲で含有されていることを特徴とする。

【0014】本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料の特定の局面では、上記層状珪酸塩は、膨潤性スベクタイト系粘度鉱物及び膨潤性雲母のうち少なくとも1種が用いられる。

【0015】本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料の他の特定の局面では、上記結晶性樹脂が、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、エチレン単独重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン単独重合体、及びプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である。

【0016】本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料のさらに他の特定の局面では、上記結晶核剤が、層状珪酸塩に化学結合または水素結合されている。本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料の製造方法は、本発明による樹脂-層状珪酸塩複合材料の製造方法であって、層状珪酸塩と樹脂とを複合化するに先だち、層状珪酸塩と前記結晶核剤とを予め混合することを特徴とする。

【0017】以下、本発明の詳細を説明する。層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を指す。層状珪酸塩の種類は特に限定されるものではないが、膨潤性マイカ（雲母）等の合成雲母、モンモリロナ

イト、サボナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステイブンサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物のほか、バーミキュライト、ハロイサイトなどがあり、天然のものでも合成されたものでも好ましく用いることができる。

【0018】さらに好ましくは、上記層状珪酸塩として、膨潤性スメクタイト系粘土鉱物及び膨潤性雲母の少なくとも1種が用いられる。層状珪酸塩は1種のみが用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0019】層状珪酸塩の添加量は、結晶性樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲が好ましい。本発明における層状珪酸塩は、隔壁としてガスバリア性を低下させる働きを有するため、そのアスペクト比は高いことが好ましい。すなわち、アスペクト比が高いほど、ガスバリア性が高くなる。従って、アスペクト比が約100程度の値を有するモンモリロナイト、アスペクト比が約150程度を有する膨潤性雲母がより好ましく用いられる。

【0020】なお、アスペクト比とは、一般に板状または針状物質である層状珪酸塩の長径と短径の比をいうものとする。上記層状珪酸塩の一例としてのモンモリロナイトの結晶構造を図1及び図2に示す。層状珪酸塩1では、複数の薄片状結晶A、Aが多層構造を有するように配置されている。この層間に存在する交換性陽イオン1とは、一般に結晶表面B上のナトリウムやカルシウム等のイオンである。これらのイオンは、カチオン性物質とのイオン交換性を有するので、カチオン性を有する種々の物質を層間に挿入することができる。

【0021】従って、層状珪酸塩の層間に存在する交換性陽イオンは、予めカチオン系界面活性剤等によりイオン交換されていてもよい。特に、結晶性樹脂として、オレフィン系樹脂等の非極性樹脂を用いる場合には、層間を予め、例えばカチオン系界面活性剤による陽イオン交換により、疎水化しておくことが好ましく、それによって層状珪酸塩と樹脂との間に高い親和性が得られる。

【0022】上記のように、層状珪酸塩の層間が、疎水性基を有する化学種によりイオン交換されているものを、「有機化層状珪酸塩」と称する。有機化層状珪酸塩は、有機化されていない層状珪酸塩よりも樹脂中に分散されやすい。従って、本発明においては、有機化層状珪酸塩を用いることが好ましい。

【0023】本発明において、上記のように層間を予め疎水化する物質については、特に限定されず、通常、カチオン系界面活性剤が用いられる。上記カチオン系界面活性剤については特に限定されるものではないが、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられ、好ましくは炭素数8以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が8以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキルアンモニウムイオンの親水性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性化するこ

とができない。4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0024】本発明に用いる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されるものではないが、50～200ミリ当量/100gであることが好ましい。50ミリ当量/100g未満の場合には、結晶層間にイオン交換によりインターカレートされるカチオン系界面活性剤の量が少ないために、層間が十分に非極性化されない場合がある。一方、200ミリ当量/100gを超える場合には、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、薄片状結晶をデラミネートすることが困難な場合がある。

【0025】本発明において用いられる結晶性樹脂については、特に限定されず、例えば、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、エチレン単独重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン単独重合体、及びプロピレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキサン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等を挙げることができる。

【0026】また、これらの結晶性樹脂は、1種のみ用いられてもよく、得られる物性を考慮して、2種以上併用されてもよい。上記結晶性樹脂の分子量及び分子量分布については特に限定されず、重量平均分子量は通常5,000～5,000,000、好ましくは20,000～300,000であり、分子量分布(重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n)は通常2～80、好ましくは3～40のものが好適に用いられる。

【0027】また、本発明において用いられる結晶性樹脂には、適宜、他の種類の高分子化合物がアロイ化またはブレンドされていてもよい。例えば、マレイン酸等のカルボン酸や無水マレイン酸をグラフトした高分子化合物を少量添加しておき、予め結晶性樹脂と層状珪酸塩との親和性を高めてもよい。

【0028】本発明において用いられる結晶性樹脂には、適宜、添加剤が添加されていてもよい。このような添加剤としては、特に限定されず、例えば、酸化防止剤、耐光剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤等があげられる。

【0029】本発明において用いられる層状珪酸塩のX線回折により測定される平均層間距離は、6nm以上であることが好ましい。一般に無機物質によるポリマーの強化は、ポリマー-無機物質界面の面積が大きいほど効果的である。従って、層状珪酸塩がイオン結合力により

互いに凝集した状態で、すなわち層間距離が1～2nm程度の場合には、層状珪酸塩の添加による改質効果は非常に小さい。前述したように層状珪酸塩の薄片状結晶を粒子中に分散することが達成されて初めて、複合材料の機械的強度、耐熱性及びガスバリア性等の性質を著しく改善することができる。

【0030】一般に、層状珪酸塩の層間引力は、層間距離が6nm以上になった場合に極めて小さくなる。従って、平均層間距離を6nm以上とすることが必要である。上記層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶の001面間の距離、すなわち図1における2枚の薄片状結晶の中心間距離をいうものとする。また、本発明において定義される平均層間距離とは、薄片状結晶の中心間距離及び該中心間距離にある珪酸塩の量をX線回折測定することにより求められる。以下に典型的な2つの例を示す。すなわち、図3は、平均層間距離が6nm以上の場合のX線回折プロファイルを示し、図4は、平均層間距離が6nm未満の場合のX線回折プロファイルを示す図である。図3では、層間距離2nmの位置に小さな回折ピークが現れるものの6nm以上のブロードな回折線により、層間距離の大部分が6nm以上であることが確認され得る。

【0031】もっとも重要なことは、結晶性樹脂に層状珪酸塩を分散させる場合、たとえ層状珪酸塩の薄片状結晶が十分に分散されていても、複合材料を再度融点以上の温度に保持して再び固化した場合、粒子の湾曲や凝集が生じることがあることである。事実、特開平10-182892号公報に記載の方法により得られた複合材料を200℃で5分間保持し、さらに1℃/分の速度で冷却した場合、前述した図5及び図6に示したように熱処理前後で著しい湾曲や凝集が得られた。

【0032】先に述べたように、複合材料の弾性率の向上は、層状珪酸塩の分散性と比例関係を有するものではない。本願発明者には、これらの問題を解決すべく検討した結果、層状珪酸塩の平均層間距離を6nm以上とし、また複合材料に、ロジン系結晶核剤またはソルビトル系結晶核剤を特定の割合で含有させることにより層状珪酸塩の薄片状結晶の分散性を高め得るだけでなく、樹脂の融点以上の温度で保持して、再度固化した場合においても、上記湾曲や凝集を抑制し、層状珪酸塩による補強効果を確実に得られることを見出した。

【0033】ただし、結晶性樹脂では、分子のフレキシビリティは、非晶部に比べて結晶部においてはるかに小さい。従って、層状珪酸塩の表面上で、その結晶部が優先的に成長するような駆動力を与えれば、樹脂の結晶部が層状珪酸塩の周囲に固く固着し、剛性に優れた層状珪酸塩-樹脂界面を形成することができる。ここで、結晶核剤の添加は、上記層状珪酸塩と樹脂との界面における固着強度を高めるのに非常に有効である。

【0034】すなわち、結晶核剤としての性質を示す物

質は、一般に、金属種に芳香環等の比較的大きな有機物が配位した構造を有する。層状珪酸塩は、元来その層間にイオンを保持するため、結晶核剤に含まれている金属種を容易に層間あるいは層表面上に引き寄せる。従って、層状珪酸塩と結晶核剤を共存させるだけで、層状珪酸塩上に結晶核が形成されやすくなる。よって、樹脂の結晶部分が層状珪酸塩の表面上において優先的に成長するため、上記のように樹脂と層状珪酸塩との界面における接合強度が効果的に高められる。

【0035】上記結晶核剤としては、ロジン酸部分金属塩等のロジン系結晶核剤及びジベンジリデンソルビトール化合物に代表されるソルビトール系結晶核剤の少なくとも1種が用いられる。

【0036】なかでも、その構造中の金属位や親水基が層状珪酸塩の局所的な親水部と強い親和性を有するので、ロジン系結晶核剤が好適に用いられ、層状珪酸塩表面に樹脂の結晶核が生成されやすくなる。

【0037】上記ソルビトール系結晶核剤としてのジベンジリデンソルビトール化合物としては、ジベンジリデンソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジエチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジプロピルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジブチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ヘキシルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジクロルベンジリデン)ソルビトール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0038】上記結晶核剤としては、市販されている以下のような結晶核剤を用いることができる。すなわち、荒川化学社製、品番：KM1500やKM1300のようなロジン系結晶核剤、あるいはイーシー化学社製、品番：EC1、EC1-55、EC-4や、新日本理化社製、品番：ゲルオールMD、ゲルオールD、ゲルオールMD-R、ゲルオールDH、もしくはゲルオールTのようなジベンジリデンソルビトール系結晶核剤を用いることができる。

【0039】なお、本発明において、樹脂-層状珪酸塩複合材料を作製するにあたっては、各成分は、一括混合されてもよく、分割して混合されてもよい。特に、層状珪酸塩と結晶核剤とを予め混合しておくことが好ましい。この場合、層状珪酸塩の表面に結晶核剤が効率的に水素結合により、あるいは吸着により固定され、より効果的に物性を発現させることができる。また、成分を一括混合する方法(インテグラルブレンド法)は、操作が単純であるため、好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】(用いた原材料)

①有機化層状珪酸塩

有機化層状珪酸塩として、層間にカチオン系界面活性剤を含有している以下の市販品を用いた。

(a) DSDM変性モンモリロナイト：豊順鉱業社製DSDM変性モンモリロナイト(商品名：ニューエスベンD=ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドによりモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換してなる有機化モンモリロナイト)

(b) DSDM膨潤性マイカ：コープケミカル社製DSDM変性膨潤性マイカ(商品名：MAE100=ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドによりマイカの層間のナトリウムイオンを全量イオン交換してなる有機化膨潤性マイカ)

(c) ビニルトリメトキシシラン処理モンモリロナイト 豊順鉱業社製、DSDM変性モンモリロナイトをヘンシェルミキサー中で攪拌しつつ、ビニルトリメトキシシラン固形分に対し2重量%滴下することにより、ビニルトリメトキシシラン処理モンモリロナイトを用意した。

【0042】②熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂として、以下の市販品を用いた。

(a) ポリプロピレン(日本ポリケム社製、商品名：EA-9、密度0.91、MFR(メルトフローレイト)=0.5)

(b) ポリエチレン(日本ポリケム社製、商品名：HB-530、密度0.96、MFR=0.5)

【0043】③酸変性ポリオレフィン樹脂

熱可塑性樹脂と層状珪酸塩との親和性を高めるために、以下の酸変性ポリオレフィン樹脂を用いた。

(a) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー(三洋化成社製、商品名：ユーメックス1001、官能基含有量=0.23mモル/g)

(b) 無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー(三洋化成社製、商品名：ユーメックス2000、官能基含有量=0.92mモル/g)

【0044】④結晶核剤

(a) ロジン系結晶核剤(荒川化学社製、商品名：KM1500)

(b) ソルビトール系結晶核剤(新日本理化社製、商品名：ゲルオールMD)

【0045】⑤ポリエチレン重合用試剤

(a) ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド(アルドリッチ社製)

(b) メチルアルモノキサン(アルドリッチ社製)

【0046】⑥過酸化物

2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン(日本油脂製、商品名：パーヘキサ25B、半減期1分の温度=180℃)。

【0047】(サンプルの作製方法)

[実施例1～5及び比較例1～4]

実施例1～5及び比較例1～4では、以下の手順で評価

用サンプルを作製した。

【0048】(A) 東洋精機社製ラボプラストミル中に、ポリプロピレン(日本ポリケム社製、商品名: EA9)、ポリエチレン(日本ポリケム社製、商品名: HB530)と、(B) コープケミカル社製、DSDM変性膨潤性マイカ(商品名: MAE100)または豊潤鉱業社製DSDM変性モンモリロナイト(商品名: ニューエスペンD)と、(C) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー(三洋化成社製、商品名: ユーメックス1001)または無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー(三洋化成社製、商品名: ユーメックス2000)とを、重量比で85(A):5(B):10(C)の割合で供給した。

【0049】必要に応じて、表1に示す結晶核剤を下記の表1に示す量だけ供給し、設定温度200℃にてN₂ガス雰囲気下において10分間溶融混練した。このようにして得られた複合材料組成物を溶融状態にて取り出し、金型内に速やかに仕込み、1分間、100kg/cm²の圧力で金型内容物を押圧するとともに、室温まで金型を急速冷却することにより、1mm厚さのシート状物を成形し、評価用サンプルとした。下記の表1に、実施例1〜5及び比較例1〜4の組成を示す。

【0050】(実施例6及び比較例5) 実施例6及び比較例5では、東洋精機社製ラボプラストミル中に、下記の表1に示すポリオレフィンと有機化層状珪酸塩とを重量比率で95:5の割合で供給し、設定温度200℃で10分間溶融混練した。

【0051】得られた複合材料組成物を溶融プレスにて200℃で5分間予熱し、100kg/cm²の圧力で押圧することにより、1mm厚さのシート状物を成形した。このようにして得られた1mm厚みのシートを3cm角に切り出し、オートクレーブ中に密閉し、熱可塑性樹脂の融点またはガラス転移温度より10℃高い温度にオートクレーブの温度を設定した。

【0052】次に、炭酸ガスまたは窒素ガスをオートクレーブ中に高圧にて注入し、オートクレーブ内の内圧が170kg/cm²の状態に30分間保持した。しかる後、オートクレーブ内の温度を、熱可塑性樹脂の融点またはガラス転移点よりも、10℃低い温度に設定し、この状態で一気にオートクレーブ内のガスを一気に抜き、内圧を常圧まで戻し発泡体を得た。得られた発泡体を200℃で5分間予熱し、100kg/cm²の圧力で1分間押圧することにより、1mm厚みのシート状物を成形した。

【0053】(実施例7) 東洋精機社製ラボプラストミル中においてMAE100とKM1500を1:2の重量比で、設定温度200℃で10分間混練した。得られた組成物を所定量のEA9に添加して、プラストミルで、設定温度200℃で10分間混練して複合材料組成物を得たことを除いては、実施例1と同様にしてシート

状物を得た。

【0054】(実施例8及び比較例6) 実施例8及び比較例6においては、500mlの4つ口フラスコ中に蒸留済トルエンを300ml導入し、実施例8及び比較例6で用いられる有機化層状珪酸塩としてMAE100を0.5gを添加した。しかる後、1時間常温にて攪拌し、得られた混合スラリーの透明化を確認した後に、該スラリーの周りを窒素置換し、外気との接触を遮断した。さらに、混合スラリーに対し、メチルアンモノキサン0.05gを添加し、15分間攪拌した。

【0055】予め100mlのトルエンに対して、0.02gのジシクロペンタジエニルジクロライドを溶解させておいた溶液を上記メチルアンモノキサンが添加されているスラリーに加え、直ちにエチレンガスを供給した。3時間反応を続けた後、フラスコの内容物を取り出した後、メタノールで再沈及び洗浄を繰り返した後、濾過により固形物を取り出した。この固形物を用いて、以下、実施例1と同様にしてシート状物を得た。

【0056】(比較例6) ロジン系結晶核剤としての荒川化学社製、品番: KM1500を用いなかったことを除いては、実施例8と同様にして、1mm厚みのシート状物を得た。

【0057】(実施例9) 有機化層状珪酸塩として、ビニルトリメトキシシラン処理モンモリロナイトを用いたこと、並びにロジン系結晶核剤(荒川化学社製、品番: KM1500)の配合割合を1重量部に変更したこと及びビニルトリメトキシシランに含有される不飽和結合をポリエチレン樹脂に対してグラフト反応させることを目的として、2,5-ジメチル-2,5-ビス(4-ブチルペルオキシ)ヘキサン(日本油脂製、商品名: パーヘキサ25B、半減期1分の温度=180℃)を0.1部添加したことを除いては、実施例6と同様にして1mm厚みのシート状物を得た。

【0058】(比較例7) ロジン系結晶核剤を用いなかったことを除いては、実施例9と同様にして1mm厚みのシート状物を得た。

【0059】

【評価方法】上記のようにして得られたシート状物を用い、以下の要領で①曲げ弾性率、②湾曲観察、③層間距離を評価した。

【0060】①曲げ弾性率

シート状物から試験片を切り出し、JIS K7207に準じてテンシロン試験機を用い、曲げ弾性率を測定した。

【0061】②湾曲観察

ウルトラミクロトームを用いて試料から超薄切片を作製し、日本電子社製透過型電子顕微鏡(JEM-2000FX)により層状珪酸塩を観察し、大幅に湾曲しているものについて湾曲有りとした。

【0062】③層間距離

X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）を用い、複合材料中の層状珪酸塩の積層面の回折により得られる〔001〕面の 2θ を測定し、下記のブラックの回折式を用いて層状珪酸塩の面間隔を算出した。

$$[0063] \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

なお、 $\lambda = 1.54$ であり、 d は層状珪酸塩の面間隔を示し、 θ は回折角を示す。上記式により得られた d を平均層間距離とした。

【0064】

【表1】

	混練の手順	配合物／内容					熱処理後の物性		湾曲化
		ポリオレフィン系樹脂 (A)	有機化層状珪酸塩 (B)	その他の添加物 (C)	結晶核剤 (D)	配合割合 (wt.%) (A/B/C/D)	曲げ弾性率 (GPa)	平均層間距離 (nm)	
実施例1	インジウム法	EA9 (PP)	MAE100	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/0.5	2.51	6nm以上	なし
実施例2	インジウム法	EA9 (PP)	MAE100	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/4	2.99	6nm以上	なし
実施例3	インジウム法	EA9 (PP)	ニューエスペンド	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/4	2.77	6nm以上	なし
実施例4	インジウム法	EA9 (PP)	MAE100	エポキシ1001	クオート MD	85/5/10/4	2.7	6nm以上	なし
実施例5	インジウム法	HB530 (PE)	ニューエスペンド	エポキシ2000	KM1500	85/5/10/4	1.72	6nm以上	なし
実施例6	インジウム法	EA9 (PP)	MAE100	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/0.2	3.02	6nm以上	なし
実施例7	インジウム法 + 核剤法	EA9 (PP)	MAE100	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/4	3.12	6nm以上	なし
実施例8	インジウム法	ポリエチレン (重合により生成)	MAE100	Co2TiCl12 / 1/1/1/1/1/1	KM1500	95/5/0.2/4	1.89	6nm以上	なし
実施例9	インジウム法	HB530	エポキシ1001/1001/1001/1001/1001/1001		KM1500	85/5/0/1	1.71	6nm以上	なし
比較例1	インジウム法	EA9	MAE100	エポキシ1001		85/5/10/0	1.82	3.2	あり
比較例2	インジウム法	EA9	ニューエスペンド	エポキシ1001		85/5/10/0	1.58	3.2	あり
比較例3	インジウム法	EA9	MAE100	エポキシ1001	KM1500	85/5/10/11	2.01	3.2	あり
比較例4	インジウム法	HB530	ニューエスペンド	エポキシ2000		85/5/10/0	1.24	3.2	あり
比較例5	インジウム法	EA9	MAE100		KM1500	95/5/0/0.05	1.35	3.2	あり
比較例6	インジウム法	ポリエチレン (重合により生成)	MAE100	Co2TiCl12 / 1/1/1/1/1/1		95/5/0.2/0	1.21	3.9	あり
比較例7	インジウム法	HB530	エポキシ1001/1001/1001/1001/1001/1001	エポキシ2000		85/5/10/0	1.1	3.2	あり

【0065】表1から明らかなように、結晶核剤を用いなかった比較例1, 2, 4, 6, 7では、層状珪酸塩の層間距離が3.9nm以下と、層状珪酸塩の湾曲が大きかった。従って、比較例1, 2, 4, 6, 7で得られたサンプルでは、対応する実施例である実施例1, 3, 5, 8, 9で得られたサンプルに比べて曲げ弾性率が低かった。

【0066】また、比較例3には、ロジン系結晶核剤を用いたものの、配合割合が多過ぎたため、平均層間距離が3.2 μ mと小さく、薄片状結晶の湾曲が大きく見られ、得られたシート状物の曲げ弾性率は、対応する実施例である実施例1, 2に比べて低かった。同様に、比較例5では、ロジン系結晶核剤の配合割合が0.05重量部と低く、従って、平均層間距離が3.2mmと小さく、層状珪酸塩の大きな湾曲も見られ、得られたシート状物の曲げ弾性率が1.5GPaと低かった。

【0067】これに対して、本発明の実施例である実施例1～9では、平均層間距離が6nm以上であり、層状珪酸塩の大きな湾曲は見られず、対応する比較例に比べてサンプルが大きな曲げ弾性率を示した。

【0068】

【発明の効果】本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料では、層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上であり、ロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶核剤が、樹脂及び層状珪酸塩の合計100重量部に対し、0.1～

10重量部の割合で配合されているので、層状珪酸塩により樹脂の改質が効果的に行なわれる。すなわち、層状珪酸塩における薄片状結晶の層間距離が大きく、層状珪酸塩の薄片状結晶の湾曲が生じ難いので、複合材料の弾性率の向上、耐熱変形温度の上昇、ガスバリア性の向上、及び難燃性の向上を図ることができる。

【0069】よって、これらの物性や寸法安定性等のバランスに優れた、従来得られなかった複合材料を提供することが可能となる。層状珪酸塩として、膨潤性ス멕タイト系粘土鉱物または、膨潤性雲母の少なくとも1種を用いた場合には、分散性が良好で、物性向上を効果的に分散させることができる。

【0070】また、本発明に係る樹脂-層状珪酸塩複合材料の製造方法では、層状珪酸塩と樹脂とを複合化学するに先立ち、予め層状珪酸塩と結晶核剤とが混合されるので、層状珪酸塩の結晶薄片表面に結晶核剤がイオン結合や吸着により固定され、それによって、樹脂の結晶部分を層状珪酸塩に接した部分から優先的に結合させることができる。従って、本発明に係る物性に優れた複合材料を確実に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状珪酸塩の薄片状結晶の構造を説明するための模式図。

【図2】図2に示した層状珪酸塩の結晶構造を拡大して示す模式図。

【図3】平均層間距離が6 nm以上の層状珪酸塩のX線回折プロファイルを示す図。

【図4】平均層間距離が6 nm未満の層状珪酸塩のX線回折プロファイルを示す図。

【図5】従来の樹脂-層状珪酸塩複合材料の熱処理前の透過型電子顕微鏡写真を示す図。

【図6】従来の樹脂-層状珪酸塩複合材料の熱処理後の

透過型電子顕微鏡写真を占めす図。

【図7】層状珪酸塩の分散率と、複合材料の弾性率との関係を占めす図。

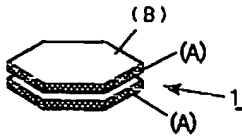
【符号の説明】

1…層状珪酸塩

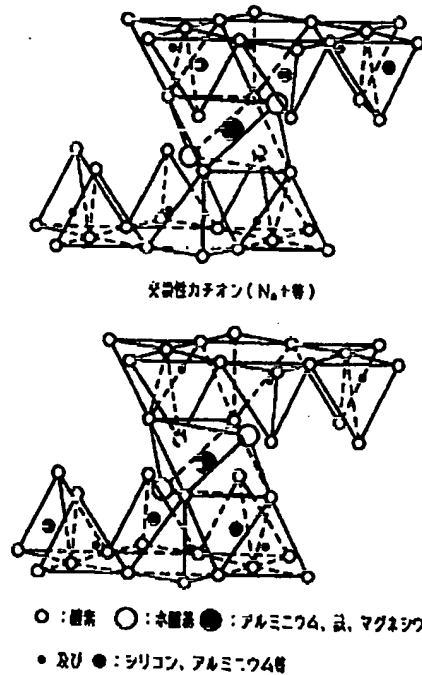
A…薄片状結晶

B…結晶表面

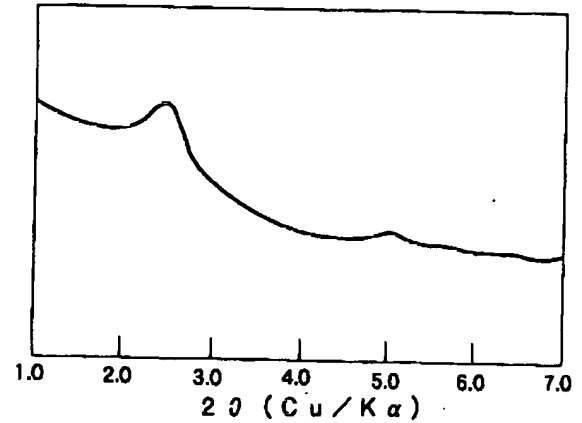
【図1】



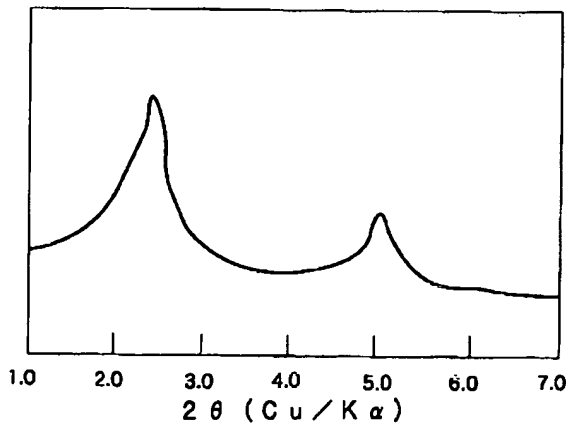
【図2】



【図3】



【図4】



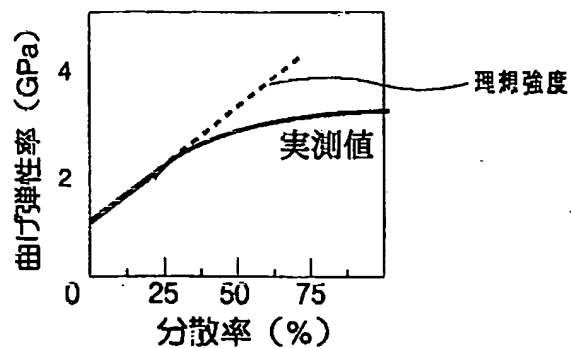
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA16 AA42 AA47
AA54 AB19 AC27 AC36 AC43
AC94 AD01 AE01 AE30 BB06
BB08 FA12 FB07
4J002 AF022 BB031 BB051 BB121
BB151 CB001 CF061 CF071
CF191 CL001 DJ006 DJ056
EC057 EH127 FA016